

(43)Date of publication of application : 15.03.1994

(72)Inventor : OTSUKA KIYOSHI

[Number of appeal against examiner's decision of 2002-12722

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 10.07.2002

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-73583

(43)公開日 平成6年(1994)3月15日

(51)Int.Cl. ⁵	種別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 B	3/02	8414-4K		
	5/00	8414-4K		
	11/20	9046-4K		
H 0 1 M	8/06	R		

審査請求 未請求 請求項の数8(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-230041

(22)出願日 平成4年(1992)8月28日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成4年3月16日
社団法人日本化学会発行の「日本化学会第63春季年会講演予稿集I」に発表

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 大塚 深

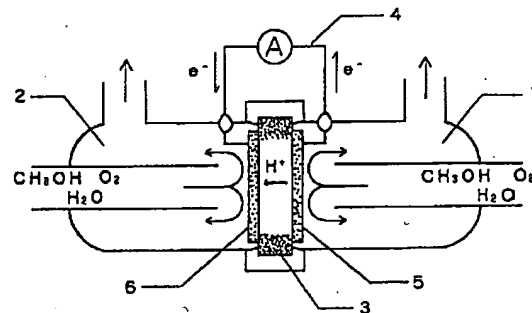
東京都江東区越中島1丁目3番16-605

(54)【発明の名称】 メタノールの部分酸化物の製造方法

(57)【要約】

【目的】 燃料電池システムを用いて、メタノールと酸素によりメタノールの部分酸化物であるホルマリン、蟻酸メチル及びジメトキシメタン等を製造する方法を提供する。

【構成】 電極を設けたプロトン伝導体の双方の電極に水素、酸素及びメタノールの混合物を接触させて燃料電池システムにより、メタノールの部分酸化物を製造する。通常の燃料電池システムとは異なり、一方に水素供与体、他方に酸素等を供給する必要のない極めて簡便な燃料電池型反応であり、本発明を実施する事で予め酸素、水素、メタノール等原料を分離する必要なくメタノールの部分酸化物を製造する事ができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン伝導体で隔離された一方の電極室に金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Aを、他方の電極室に電極Aに用いた金属成分とは異なる金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Bをそれぞれイオン伝導体に接するように取り付け、電極AおよびBを導電体で短絡させ、双方の電極にメタノール、酸素および水の混合物を連続的もしくは間欠的に導入し、接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法。

【請求項2】 電極Aおよび／または電極Bに導電性炭素質物質を存在させる請求項1記載の方法。

【請求項3】 電極を構成する金属および／または金属化合物の構成金属が周期律表において、第3、4、5、6、7、8、9、10、11および12族金属から選ばれた金属である請求項1記載の方法。

【請求項4】 導電性炭素質物質が、活性炭、グラファイト、カーボンブラックおよびカーボンウィスカーから選ばれた少なくとも1種以上である請求項2記載の方法。

【請求項5】 導電性炭素質物質があらかじめ酸化処理された炭素質物質である請求項2記載の方法。

【請求項6】 酸化処理が過マンガン酸塩水溶液、硝酸水溶液、重クロム酸塩水溶液および硫酸水溶液から選ばれた少なくとも1種以上の溶液中で炭素質物質を加熱もしくは室温で接触又は放置することである請求項5記載の方法。

【請求項7】 電極Aがイリジウムおよび／またはイリジウム化合物からなる電極であり、且つ、電極Bがロジウム、ロジウム化合物、プラチナ、プラチナ化合物、パラジウム、パラジウム化合物、ルテニウム、およびルテニウム化合物の群から選ばれた少なくとも1種以上からなる電極である請求項1記載の方法。

【請求項8】 メタノールの部分酸化物がホルマリン、蟻酸メチル及び／又はジメトキシメタンである請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、二種類の異なる電極を用い、燃料電池システムを応用した新規なメタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等の製造方法に関する。

【0002】メタノールの部分酸化物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等はそれぞれ酢酸、ホルマリン等製造の中間体であり、工業的に極めて重要な物質である。

【0003】

【従来の技術】従来、メタノールの部分酸化物であるホルマリン、ジメトキシメタン（メチラル）および蟻酸メチル等はメタノールと酸素を触媒存在下に接触させて

得る方法が一般的に知られている。ホルマリンの製造は、メタノールを原料とし、銀触媒存在下に空気を存在させて500℃前後の高温反応によって一般的に製造されている。一方、メチラルは最近低濃度の水を含有したホルマリンの製造原料として注目されている。例えば、特開平1-287051号および化学工学、第52巻、411頁によれば固体酸触媒を用いて、ホルムアルデヒドとメタノールより製造している。しかしながら、この方法においては、原料としてホルムアルデヒドを使用しており、直接メタノールから製造はしておらず、上記したホルマリンを経由した間接的なメタノールからの製造方法である。

【0004】又、蟻酸メチルの製造方法としては、例えば、特公昭57-2702号、特公昭57-26502号、特開昭54-12315号では、触媒として銅-亜鉛系を用いて反応温度300℃程度でメタノールの脱水素により製造している。又、特開昭56-16963号、特開昭57-128642号では水素と一酸化炭素をニッケル、銅等の触媒の存在下に高温高圧条件で反応させ蟻酸メチルを得ている。

【0005】しかしながら、これらのメチラル、蟻酸メチルの製造方法は反応条件が高温であったり又高圧である等過酷であり、穏和な条件での製造方法とはいえない。

【0006】近年、燃料電池システムを用いて、穏和な条件で種々の有用な化合物を製造すると同時に電力を取り出す試みがなされてきている。例えば、燃料電池システムを用いたメタノールの部分酸化に関しては、Chemistry Letters; 1945-1948ページ(1987年)で本発明者らが実施したもの以外は知られていない。この方法は、触媒電極として、アノード及びカソードに白金電極を用いており、加えて、アノード側にメタノール、カソード側に酸素を導入することによって、メタノールの部分酸化物であるジメトキシメタン（メチラル）、蟻酸メチル等を製造している。しかしながら、この方法では、アノード側に導入する物質には被酸化剤（メタノール）、カソード側に供給する物質は酸素等の酸化剤と各々区別して供給する必要があり、酸化剤と被酸化剤を混在させることは出来ず、必然的に、反応を行うためには予めこれらを分離する必要性があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、メタノールの部分酸化物の製造を、燃料電池システムを用い穏和な条件で原料であるメタノールと酸素を敢えて分離する事なく実施することにより製造工程の煩雑さ、エネルギーの大量消費等の従来の問題点を解決するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、燃料電池システムにおいて一方の電極（触媒電極A）を金属および／または

の金属の金属化合物とし、他方の電極（触媒電極B）を触媒電極Aに用いた金属とは異なる金属および／又はこの金属の金属化合物とする事により、従来の燃料電池システムのように、敢えて酸素とメタノールを分離すること無く混合状態のままこのシステムに導入して、有効且つ経済的にメタノールの部分酸化物を製造する方法を見いだした。

【0009】即ち、本発明は、イオン伝導体で隔離された一方の電極室に金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Aを、他方の電極室に電極Aに用いた金属成分とは異なる金属および／またはこれらの金属化合物からなる電極Bをそれぞれイオン伝導体に接するように取り付け、電極AおよびBを導電体で短絡させ、双方の電極にメタノール、酸素および水の混合物を連続的もしくは間欠的に導入し、接触させることを特徴とするメタノールの部分酸化物の製造方法である。本発明で用いられる電極は、実質的にアノードを形成する金属種とカソードを形成する金属種が異なることが必須である。同一の金属種を双方の電極に用いば、メタノールの部分酸化物の収率は極端に低下し実質的に本発明方法を実施し得ない。

【0010】本発明方法において用いられる電極は、基本的には金属もしくはこれらの金属化合物により調製される。電極に用いられる金属またはこれらの金属化合物を構成する金属は、周期律表で第3族、4族、5族、6族、7族、8族、9族、10族、11族および12族の金属である。具体的には3族金属としては、元素記号Sc、Y、La、Ac等で表される金属であり、4族金属としては、元素記号Ti、Zr、Hfで表される金属であり、5族金属としては、元素記号V、Nb、Taで表される金属であり、6族金属としては元素記号Cr、Mo、Wで表される金属であり、7族金属としては、元素記号Mn、Reで表される金属であり、8族金属としては、元素記号Fe、Ru、Osで表される金属であり、9族金属としては、元素記号Co、Rh、Irで表される金属であり、10族金属としては、元素記号Ni、Pd、Ptで表される金属であり、11族金属としては、元素記号Cu、Ag、Auで表される金属であり、12族金属としては、元素記号Zn、Cd、Hgで表される金属である。又、本発明方法においてこれらの金属をこれらの金属の化合物として電極に使用する場合には、これらの金属のハロゲン化物、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、リン酸塩および／またはアンモニウム塩として使用することが推奨される。本発明方法においては、電極A、Bにそれぞれ異なる少なくとも1種以上の金属成分（金属および／または金属化合物）からなる電極として使用する。前記したように本発明方法においては電極Aを構成する金属成分と電極Bを構成する金属成分が異なることが必須となる。

【0011】本発明方法でいう周期律表とは国際純正お

よび応用化学連合無機化学命名法（1989年）による周期律表のことである。

【0012】本発明方法を実施し易くするために、電極を調製する際に金属成分と共に導電性炭素質材料を混合することが推奨される。更にこれに加えてバインダーを使用し電極を成形し易くすることも推奨される。しかしながら本発明方法においてはこれらの調製法のみに限定されるものではない。

【0013】電極を調製する際に添加する炭素質物質は基本的には電気伝導性を有する炭素質物質であれば何等差し支えないが、入手し易い炭素質物質として、例えばグラファイト、活性炭、カーボンブラック、カーボンウィスカー等が挙げられる。又、これらの炭素質物質は金属と混合する前に予め酸化処理を行いことで本発明方法は更に実施し易くなる。

【0014】炭素質物質の酸化処理は、通常酸素含有気体を用いての加熱処理、酸化性試薬を用いた試薬酸化処理等の様々な方法によって行うことが可能である。例えば、試薬酸化処理としては硝酸水加熱処理、過マンガン酸水溶液処理、重クロム酸水溶液処理、過酸化水素水処理等が挙げられる。しかしながら本発明方法はこれらの処理のみに限定されるものではない。

【0015】又、本発明方法において電極を成形する際に使用するバインダーとしては種々のものを使用することが可能であるが、その成形し易さからテフロン樹脂粉末を用いホットプレス成形することが好ましい。無論、本発明方法がこれらの材料及び方法のみに限定されない。

【0016】本発明方法で用いられるイオン伝導体としてはリン酸、硫酸、塩酸、硝酸等のプロトン酸、ヘテロポリ酸、ヘーモンモリロナイト、リン酸ジルコニウム等のプロトン伝導体として知られている固体電解質、SrCeO₃を母体としたペロブスカイト型固溶体等が使用できる。又、パーフルオロカーボンのような含フッ素高分子をベースとし、これにスルホン酸基或いはカルボン酸基などのカチオン交換基の1種以上を導入したもの、例えば、Nafion（デュボン社の登録商標）も使用できる。リン酸等の液体はシリカウールに含浸させて使用したり、イオン透過性のフィルター又は膜ではさんで使用することもできる。

【0017】本発明方法において使用するメタノールは特に精製する必要はなく一般的な試薬純度のものを使用して差し支えず、又メタノール以外の有機物（飽和炭化水素等）との混合物であっても差し支えない。更に、本発明方法においてはこれらのメタノール含有原料、水及び酸素の混合物を双方の電極室に導入して実施するが、この際にメタノール及び水は液体状態で導入しても又、気体状態で導入しても差し支えない。液体状態で導入する際には、メタノールおよび／または水に対する溶媒等で希釈して導入しても構わない。更にこれら混合物

を気体状態で導入する場合には、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスの混合物として導入しても差し支えない。

【0018】本発明方法に従えば、反応温度は通常-20℃から200℃の範囲で行われるが、0℃から100℃で行うことがより好ましい。あまりに低温で行えば、反応速度の低下と共に冷却等のエネルギーを必要とし、あまりに高温で行えば選択率の低下と共に加熱等のエネルギーを必要とするため効率的ではない。又、本発明方法に従えば、反応は一般に常圧で行われるが、必要に応じて加圧もしくは減圧下で実施することも可能である。反応生成物である蟻酸メチル、ジメトキシメタン等のメタノールの部分酸化物は、通常反応生成液もしくはガスから蒸留、凝縮後の蒸留、気液分離後の蒸留、抽出等の方法で分離精製して目的物を得ることができる。

【0019】本発明方法を実施するために用いられる燃料電池型反応器の概念図を図1に示す。電極AおよびBを有する電極室1および2はイオン伝導体3で隔てられており、これら2つの電極はリード線4で短絡されている。電極は好ましくは多孔質もしくはシート状であるが必ずしもこれに制限されない。必要によっては、両電極間に電圧をかけることも可能である。又、必要に応じて、反応系から反応の自由エネルギーに相当する電気エネルギーを電力として取り出すことも可能である。

【0020】

【実施例】以下、本発明方法を実施例に基づき更に詳細に説明する。しかしながら、これらは例示的なものであり、本発明方法は実施例のみによって制限されるものではない。

【0021】実施例1

電極の調製

(a) グラファイトの酸化処理

グラファイト粉末を8N硝酸水溶液に浸し、これを2時間加熱煮沸させた後、充分純水で洗浄し、これを乾燥させて電極調製に使用した。

(b) 電極の調製

硝酸酸化処理したグラファイト50mgと表1に掲げるそれぞれの金属粉末20mgおよびテフロン粉末5mgを良く混合した後、ホットプレス法により直径21mm×

*の円形シート状としたものをそれぞれ電極として使用した。

【0022】

【表1】

添加金属粉末	触媒電極
イリジウム	電極I
ロジウム	電極II
白金	電極III
ルテニウム	電極IV
パラジウム	電極V

【0023】実施例2

ディスク状のシリカウール(厚さ1.0mm、直径21mm)に85%リン酸水溶液を含ませたものをイオン伝導体膜としこれにより2つの電極室を隔離し、一方の電極室(電極室1)にイリジウムとグラファイトから調製した電極(電極I)をイオン伝導体膜に接するように取り付けた。同様に、もう一方の電極室(電極室2)にロジウムとグラファイトから調製した電極(電極II)を取り付けた。電極IおよびIIをリード線で結線した後、反応温度を80℃とし、メタノール(8.3容量%)、酸素(40.8容量%)および水蒸気(50.9容量%)の混合ガスを流速34.6ml/分でそれぞれの電極室に導入した。この結果、反応中に電流が7.0mA発生し、蟻酸メチルおよびジメトキシメタンがそれぞれ1.05μmol/分および0.07μmol/分の速度で生成した。その他の生成物は二酸化炭素であり、メタノールの部分酸化物の選択率は55%であった。

【0024】実施例3～5

電極室2に取り付けた電極をそれぞれ電極III、電極IVおよび電極Vに代えた以外は全て実施例2と同一の条件でメタノールの部分酸化反応を行った。その時の発生電流値と部分酸化物(蟻酸メチルおよびジメトキシメタン)のトータル選択率を表2に掲げた。

【0025】

【表2】

電極	発生電流(mA)	部分酸化物選択率(%)
電極III	11.49	28.2
電極IV	8.28	46.8
電極V	8.34	29.0

【0026】実施例6～8

電極室1側の電極を電極IIIとし電極室2側の電極をそれぞれ電極II、電極IVおよびVに代えた以外は全て実施例2と同一の条件で部分酸化反応を行った。結果

は表3に示したようにそれぞれの電極の組み合わせで電流の発生と共にメタノールの部分酸化物の生成が認められた。

【0027】

【表3】

電極室2	発生電流 (mA)	部分酸化物選択率 (%)
電極 I I	2.36	13.8
電極 I V	1.56	44.3
電極 V	29.5	10.4

【0028】比較例1

双方の電極室の電極に電極 I を使用した以外は全て実施例2と同一の条件で反応を行った。この結果電流は0.1mA発生したに過ぎず、又、メタノールの部分酸化物の生成は殆ど確認されず、部分酸化物の選択率は0%であった。

【0029】比較例2

双方の電極室の電極に電極 I I I を使用した以外は全て実施例2と同一の条件で反応を行った。結果は電流はわずかに0.2mA発生しメタノールの部分酸化物は殆ど生成せず、選択率も0%であった。

【0030】

【発明の効果】本発明に従えば、以下の効果が得られる。

(1) 極めて穏和な条件で、選択率良くメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。

(2) 反応を遂行するに際し、必要に応じて反応のエネルギー変化分を電気エネルギー（電力）として反応系外*

*へとりだすことができ、電力を副産物として利用することが可能であり、極めて経済的にメタノールの部分酸化物を製造できる。

(3) メタノール、酸素および水を予め分離せずに混合物として反応を遂行することが出来、プロセス的な観点からも簡便にメタノールの部分酸化物を製造することが出来る。等の多くの利点を有したメタノールの部分酸化物の製造方法となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】反応装置概念図

【符号の説明】

- 1 電極室
2 電極室
3 イオン伝導体
4 リード線
5 電極A
6 電極B

【図1】

